

L6 ANSWER 1 OF 2 CAPLUS COPYRIGHT 2003 ACS  
 AN 1997:718094 CAPLUS  
 DN 128:5717  
 TI Preparation of cation-exchange polymer electrolyte membrane  
 IN Schneller, Arnold; Witteler, Helmut  
 PA Hoechst A.-G., Germany; Schneller, Arnold; Witteler, Helmut  
 SO PCT Int. Appl., 21 pp.  
 CODEN: PIXXD2  
 DT Patent  
 LA German  
 IC ICM H01M008-10  
 ICS H01M004-88; C25B009-00  
 CC 52-2 (Electrochemical, Radiational, and Thermal Energy Technology)  
 Section cross-reference(s): 38, 72, 76

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	WO 9740543	A1	19971030	WO 1997-EP2103	19970424
	W: BR, CA, JP, KR, US				
	RW: AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE				
	DE 19616160	A1	19971030	DE 1996-19616160	19960424 <--
	CA 2253708	AA	19971030	CA 1997-2253708	19970424
	EP 896741	A1	19990217	EP 1997-921747	19970424
	EP 896741	B1	20000315		
	R: DE, ES, FR, GB, IT				
	BR 9708823	A	19990803	BR 1997-8823	19970424
	JP 2000509187	T2	20000718	JP 1997-537754	19970424
	ES 2146466	T3	20000801	ES 1997-921747	19970424
	US 6214891	B1	20010410	US 1998-171756	19981222
PRAI	DE 1996-19616160	A	19960424		
	WO 1997-EP2103	W	19970424		
AB	A prepd. suspension of finely divided electroconductive particles of a catalyst material and an org. polymer with sulfonic acid groups in an aprotic polar solvent is coated at least on 1 side of a foil of a cation exchanger material contg. sulfonic acid groups, and the solvent-contg. coating is treated with a liq. miscible with the solvent but in which the dissolved cation-exchange material is insol., so that pores are formed in the coating on the foil. The org. polymer with sulfonic acid groups is sol. in the solvent and contains units (MX) and (MlQ) at least partly substituted by sulfonic acid groups. M and Ml are identical or different bivalent arylene groups, X is O or S, and Q is a carbonyl, sulfoxide or sulfonyl group. These membranes are prepd. esp. for electrochem. cells.				
ST	cation exchange polymer electrolyte membrane prepn; electrochem cell				
IT	cation exchange polymer electrolyte				
IT	Polyketones				
	Polyketones				
	RL: PEP (Physical, engineering or chemical process); TEM (Technical or engineered material use); PROC (Process); USES (Uses)				
	(polyether-, sulfonated; in prepn. of cation-exchange polymer electrolyte membrane)				
IT	Polyethers, uses				
	Polyethers, uses				
	RL: PEP (Physical, engineering or chemical process); TEM (Technical or engineered material use); PROC (Process); USES (Uses)				
	(polyketone-, sulfonated; in prepn. of cation-exchange polymer electrolyte membrane)				
IT	Fuel cells				
	Primary batteries				
	Secondary batteries				
	(prepn. of cation-exchange polymer electrolyte membrane for)				
IT	Cation exchangers				
	(prepn. of cation-exchange polymer electrolyte membranes)				

IT Polybenzimidazoles  
 Polysulfones, uses  
 Polythiophenylenes  
 RL: PEP (Physical, engineering or chemical process); TEM (Technical or engineered material use); PROC (Process); USES (Uses)  
 (sulfonated; in prepn. of cation-exchange polymer electrolyte membrane)

IT 7439-88-5, Iridium, uses 7439-89-6, Iron, uses 7440-02-0, Nickel, uses 7440-04-2, Osmium, uses 7440-05-3, Palladium, uses 7440-16-6, Rhodium, uses 7440-18-8, Ruthenium, uses 7440-22-4, Silver, uses 7440-48-4, Cobalt, uses 7440-50-8, Copper, uses 7440-57-5, Gold, uses  
 RL: CAT (Catalyst use); USES (Uses)  
 (in prepn. of cation-exchange polymer electrolyte membrane)

RN 7439-88-5  
 RN 7439-89-6  
 RN 7440-02-0  
 RN 7440-04-2  
 RN 7440-05-3  
 RN 7440-16-6  
 RN 7440-18-8  
 RN 7440-22-4  
 RN 7440-48-4  
 RN 7440-50-8  
 RN 7440-57-5

L6 ANSWER 2 OF 2 WPIDS (C) 2003 THOMSON DERWENT  
 AN 1997-527672 [49] WPIDS  
 DNN N1997-439478 DNC C1997-168084  
 TI Catalytic cation exchange membrane production for e.g. electrolysis fuel cells - by coating film with suspension of catalyst in solution of sulphonic acid group polymer in aprotic solvent and then coagulating.

DC A26 A85 J03 L03 X16 X25  
 IN SCNELLER, A; WITTELER, H; SCHNELLER, A  
 PA (FARH) HOECHST RES & TECHNOLOGY DEUT GMBH & CO; (FARH) HOECHST AG; (AVET) AVENTIS RES & TECHNOLOGIES GMBH & CO KG; (FARH) HOECHST RES & TECHNOLOGIES GMBH & CO KG

CYC 22  
 PI DE 19616160 A1 19971030 (199749)\* 5p B01J039-18 <--  
 WO 9740543 A1 19971030 (199749) DE 18p H01M008-10  
 RW: AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE  
 W: BR CA JP KR US  
 EP 896741 A1 19990217 (199912) DE H01M008-10  
 R: DE ES FR GB IT  
 BR 9708823 A 19990803 (199952) H01M008-10  
 EP 896741 B1 20000315 (200018) DE H01M008-10  
 R: DE ES FR GB IT  
 DE 59701260 G 20000420 (200026) H01M008-10  
 JP 2000509187 W 20000718 (200037) 18p H01M008-02  
 ES 2146466 T3 20000801 (200040) H01M008-10  
 US 6214891 B1 20010410 (200122) C08J005-20  
 KR 2000064972 A 20001106 (200128) H01M008-10

ADT DE 19616160 A1 DE 1996-19616160 19960424; WO 9740543 A1 WO 1997-EP2103 19970424; EP 896741 A1 EP 1997-921747 19970424, WO 1997-EP2103 19970424; BR 9708823 A BR 1997-8823 19970424, WO 1997-EP2103 19970424; EP 896741 B1 EP 1997-921747 19970424, WO 1997-EP2103 19970424; DE 59701260 G DE 1997-501260 19970424, EP 1997-921747 19970424, WO 1997-EP2103 19970424; JP 2000509187 W JP 1997-537754 19970424, WO 1997-EP2103 19970424; ES 2146466 T3 EP 1997-921747 19970424; US 6214891 B1 WO 1997-EP2103 19970424, US 1998-171756 19981222; KR 2000064972 A WO 1997-EP2103 19970424, KR 1998-708450 19981022

FDT EP 896741 A1 Based on WO 9740543; BR 9708823 A Based on WO 9740543; EP 896741 B1 Based on WO 9740543; DE 59701260 G Based on EP 896741, Based on WO 9740543; JP 2000509187 W Based on WO 9740543; ES 2146466 T3 Based on EP 896741; US 6214891 B1 Based on WO 9740543

PRAI DE 1996-19616160 19960424

REP 1.Jnl.Ref; EP 574791; EP 604882; EP 637851; US 4876115; US 5211984; US 5272017; WO 9414203; WO 9613073

IC ICM B01J039-18; C08J005-20; H01M008-02; H01M008-10

ICS B01J031-10; C08G075-02; C08G075-20; C08J005-22; C25B009-00; C25B013-08; H01M004-88

AB DE 19616160 A UPAB: 20010615

Preparing a cation exchange membrane comprises incorporating an organic polymer (A) with sulphonic acid groups and finely distributed electrically conductive catalyst material particles (B) into an aqueous phase and then coating at least one side of a cation exchange material (C) film with the resulting suspension. (A) is soluble in an aprotic polar solvent and contains repeat units of formula (Ar1X) (I) or (Ar2Y) (II) at least partially substituted with sulphonic acid groups. In the formulae: Ar1 and Ar2 = arylene; X = O or S; and Y = carbonyl, sulphoxide or sulphonyl. A suspension is formed by adding (B) to a solution of (A) in a solvent. (C) contains a cation exchange resin with sulphonic acid groups. The coating on the film is treated with a liquid which is miscible with the solvent for (A) but is not capable of dissolving (A), resulting in coagulation to form pores in the membrane coating.

USE - The membranes are used as proton conductor membranes in electrochemical fuel cells. They can also be used in electrolysis cells or membrane fuel cells.

ADVANTAGE - The catalytic cation exchange materials show improved resistance to chlorine and alkalis, are relatively cheap and can be processed more easily due to their good solubility.

Dwg.0/0

FS CPI EPI

FA AB

MC CPI: A12-E06B; A12-E09; A12-M; J03-B03; L03-E01A; L03-E04

EPI: X16-C; X16-F02; X25-R01C

=>

③ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
① DE 196 16 160 A 1

① Aktenzeichen: 196 16 160.8  
② Anmeldetag: 24. 4. 98  
③ Offenlegungstag: 20. 10. 97

⑤ Int. Cl.<sup>8</sup>:  
B 01 J 39/18  
B 01 J 31/10  
C 25 B 13/08  
H 01 M 8/02  
// (B 01 J 31/10,  
105:12) (B 01 J 31/10,  
109:56)

DE 196 16 160 A 1

⑦ Anmelder:  
Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

⑧ Erfinder:  
Schneller, Arnold, Dr., 64409 Messel, DE; Witteler,  
Helmut, Dr., 65929 Frankfurt, DE

④ Verfahren zur Herstellung einer Kationenaustauschermembran

DE 196 16 160 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 09.87 702 044/61

7/25

DE 196 16 160 A1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Kationenaustauschermembran, insbesondere für elektrochemische Zellen.

5 Kationenaustauscher-Membrane mit einer oberflächlichen, katalytisch aktiven Schicht lassen sich in Brennstoffzellen als Protonenleiter-Membrane verwenden. Der Katalysator für die in der Brennstoffzelle durchzuführenden elektrochemischen Reaktionen kommt dazu in fein verteilter Form auf leitfähiger Aktivkohle zur Anwendung. Die Aktivkohle dient als elektrische Kontaktierung der Katalysatorpartikel.

10 Übliche Verfahren zur Herstellung von mit Platin und Platinmetallen beschichteten Kationenaustauscher-Membranen, die in Niedertemperatur-Brennstoffzellen als feste Protonenleiter eingesetzt werden können, sind die sogenannten "Ink"-Verfahren. Hierbei wird ein mit einem geeigneten Katalysator beschichtetes elektrisch leitfähiges Kohlenstoffmaterial (z. B. Platin/Aktivkohle mit einem Platin-Gewichtanteil von 20 bis 40%) in der Lösung eines sulfonierten Fluorpolymers suspendiert und die so erhaltene Suspension auf eine geeignete Membran aufgetragen (US-A-5 211 984, US-A-5 272 017).

15 In verschiedenen Varianten des "Ink"-Verfahrens wird der zur Beschichtung verwendeten Suspension noch ein hydrophobes Material zugefügt; beispielsweise Polytetrafluorethylen (PTFE) oder fluorierter Graphit (EP-A-0 483 085, EP-A-0 560 295, US-A-5 272 017). Die dadurch bewirkte Hydrophobisierung der katalytisch aktiven Schicht macht sich in Membran-Brennstoffzellen insbesondere auf der Kathodenseite (auch "Sauerstoffseite") durch eine erhöhte Effektivität der katalytisch aktiven Schicht bemerkbar.

20 Ferner ist die Verwendung von Ruthenium, Rutheniumoxid, Iridiumoxid, Molybdäncarbid und Wolframcarbid zur Optimierung der Effizienz der katalytisch aktiven Schicht bekannt (US-A-4 876 115, EP-A-0 560 295, K. Ledjess et al., Int. J. Hydrogen Energy 19, 433-435 (1994)).

Ein Verfahren zur Herstellung poröser, katalytisch aktiver Deckschichten beruht auf der Verwendung von Mischungen aus Aktivkohle, PTFE, Platin/Kohlenstoff und mit einem Kationenaustauscher imprägnierter Aktivkohle. Diese Mischungen werden auf Protonenleiter-Membrane aufgebracht (EP-A-0 577 291).

25 Meistens handelt es sich bei dem Material der zur katalytisch aktiven Beschichtung der Kationenaustauscher-Membranen verwendet wird um Polymere mit perfluorierten Kohlenstoff-Hauptketten, die lateral mit ionischen Gruppen, zumeist Sulfonsäuregruppen, verknüpft sind (beispielsweise Nafion<sup>TM</sup>). Das Gleiche gilt für die Lösungen von Kationenaustauscher-Polymeren, die nach dem genannten Verfahren auf Membranen aufgebracht werden. Diese Polymere sind chemisch zwar sehr beständig, doch wiegt diese in Membran-Brennstoffzellen gar nicht in vollem Umfang benötigte Beständigkeit (z. B. gegen Chlor und Alkalien) ihren hohen Preis und die auf ihrer schlechten Löslichkeit in üblichen Lösungsmitteln beruhenden Verarbeitungsschwierigkeiten bei weitem nicht auf.

30 Nur eins der oben angesprochenen Verfahren (EP-A-0 577 291) macht von einer Möglichkeit Gebrauch, die spezifische Oberfläche der katalytisch aktiven Deckschicht der Membran zu vergrößern und so die Kontaktfläche zwischen den Brenngasen einer Brennstoffzelle und dem Katalysator zu vergrößern. Der dazu durchgeführte Prozeß geht jedoch zu Lasten der Kontinuität der Protonenleiter-Phase in der katalytisch aktiven Deckschicht.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es somit eine technisch und wirtschaftlich günstige Alternative zu gängigen Beschichtungsmethoden von Ionenaustauscher-Membranen für elektrochemische Zellen bereitzustellen. Ferner liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, eine Kationenaustauschermembran insbesondere für eine Membran/Elektroden-Einheit zu schaffen, die den Brenngasen einer Membran-Brennstoffzelle den freien Zutritt zu einer möglichst großen katalytisch aktiven Membranoberfläche gestattet.

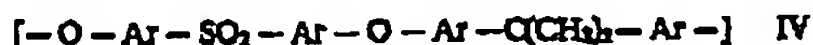
40 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung einer Kationenaustauscher-Membran, wobei man ein organisches Polymer mit Sulfonsäuregruppen sowie feinverteilte elektrisch leitfähige Partikel eines Katalysatormaterials in eine flüssige Phase einbringt und man mit der entstehenden Suspension eine Folie aus einem Kationenaustauschermaterial mindestens einseitig beschichtet. Das organische Polymer mit Sulfonsäuregruppen ist in einem aprotischen polaren Lösungsmittel löslich und enthält Einheiten der Formel (Ar<sup>1</sup>X) und (Ar<sup>2</sup>Y), die mindestens teilweise durch Sulfonsäuregruppen substituiert sind, wobei Ar<sup>1</sup> und Ar<sup>2</sup> gleiche oder verschiedene zweiwertige Arylenreste, X Sauerstoff oder Schwefel und Y einen Carbonyl-, Sulfoxid- oder Sulfonylrest bedeuten. Das organische Polymer wird in einem Lösungsmittel aufgelöst, in der Lösung wird ein feinverteiltes elektrisch leitfähiges Katalysatormaterial suspendiert und mit dieser Suspension eine Folie beschichtet, die einen polymeren Kationenaustauscher mit Sulfonsäuregruppen enthält. Die noch Lösungsmittel enthaltende Beschichtung wird mit einer Flüssigkeit behandelt, die mit dem Lösungsmittel mischbar ist, in der das gelöste Kationenaustauscher-Material jedoch nicht löslich ist, so daß sich in der gebildeten Deckschicht der Membran Poren bilden.

Das Polymer kann auch mehrere unterschiedliche Einheiten der Formel (Ar<sup>1</sup>X) und mehrere unterschiedliche Einheiten der Formel (Ar<sup>2</sup>Y) enthalten. Ferner kann das Polymer auch zweiwertige Reste der Formel Ar<sup>3</sup>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, Ar<sup>3</sup>-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, Ar<sup>3</sup>-C(Phenyl)<sub>2</sub>-, den Rest Ar<sup>3</sup>-Cyclohexylen oder den Rest -Ar-Fluoren enthalten, wobei Ar<sup>3</sup> eine aromatische Einheit bedeutet.

Die Arylenreste Ar<sup>1</sup> und Ar<sup>2</sup> stellen zweiwertige aromatische Einheiten dar, beispielsweise den Phenyl-, Biphenyl-, Naphthyl- oder Anthrylenrest. Vorzugsweise steht Ar<sup>1</sup> und Ar<sup>2</sup> für den Phenylrest, insbesondere den 1,4-Phenylrest. Bevorzugte aromatische Einheiten sind aromatische Polyetherketone, Polyethersulfone, Polyarylsulfide, beispielsweise der Formeln I bis V oder Polybenzimidazole



E 196 16 160 A1



Ferner kann das Polymer des Kationenaustauschermaterials auch zweiwertige NN'-Pyromellitsäurediimid-Einheiten, Phthalsäurediimid-Einheiten und/oder Benzimidazol-Einheiten enthalten.

Durch Sulfonierung sind Polymere erhältlich, die an allen oder an einem Teil der aromatischen Einheiten eine Sulfonsäuregruppe  $-SO_3H$  tragen. Insbesondere werden Sulfonierungsprodukte von Polyaryletherketonen (I, II), Polyarylethersulfonen (III, IV) und Polyarythioethern (V) verwendet, die ein Ionenaustauscheräquivalent von 0,5 mmol  $H^+$ /g bis 2 mmol  $H^+$ /g besitzen. Gerade diese Polymere weisen aufgrund ihrer chemischen Struktur eine besondere Widerstandsfähigkeit unter den in einer Brennstoffzelle herrschenden Bedingungen auf.

Die Herstellung der Polymere, der sulfonierten Polymere und die Herstellung von Membranen aus diesen Polymeren ist beispielsweise aus der nachstehend genannten Literatur, auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird, bekannt: EP-A-0 008 895; EP-A-0 575 807; DE-A-42 42 692; K. Ledjeff et al., J. Membrane Sci. 83, 211-220 (1993); B. C. Johnson et al., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 22, 721-737; A. Noshay, L. M. Robeson, J. Appl. Polym. Sci. 20, 1885-1903 (1976). Ebenso können Mischungen dieser sulfonierten Polymere untereinander sowie Mischungen der sulfonierten Polymere mit anderen Polymeren verwendet werden, die vorzugsweise ebenfalls in aprotisch-polaren Lösungsmitteln löslich sind.

Das erfindungsgemäße Verfahren umfaßt die folgenden Verfahrensschritte:

1. Beschichten einer Folie aus einem Kationenaustauschermaterial durch Gießen, Sprühen oder Tauchen mit einer Suspension, die folgende Komponenten enthält: ein flüssiges Lösungs- bzw. Suspensionsmittel; einen gelösten Polymerelektrolyten sowie ein elektrisch leitfähiges Katalysatormaterial, z. B. ein mit einem katalytisch aktiven Metall imprägniertes, leitfähiges Kohlenstoffmaterial. Gegebenenfalls können noch weitere Polymere in der Suspension vorliegen.
2. Ggf. Trocknen der Membran.

Um die so aufgetragene katalytisch aktive Schicht porös zu machen, und ihr damit eine größere spezifische Oberfläche zu verleihen, können erfindungsgemäß einer oder mehrere der folgenden Arbeitsschritte angeschlossen werden:

3. Quellen der Membran in einer Flüssigkeit, die für den in der katalytisch aktiven Schicht vorliegenden Polymerelektrolyten ein Lösungsmittel ist.
4. Kontaktieren der in Schritt 3 erhaltenen Membran mit einer Flüssigkeit, die mit dem Lösungsmittel mischbar ist aber ein Nicht-Lösungsmittel für den in Schritt 3 genannten Polymerelektrolyten ist.
5. Trocknen der Membran.

Bevorzugt wird die Folie vor dem Beschichten mechanisch oder durch Anlösen und Wiederausfällen aufgerauht.

Erfindungsgemäß kann zur Erzeugung einer porösen Deckschicht auch ein vereinfachtes Verfahren durchgeführt werden, bei dem die Schritte 2 und 3 des oben beschriebenen Verfahrens ausgelassen werden. Falls die durch Schritt 4 erzeugte poröse Deckschicht beim Trocknen kollabiert, wird anstatt des unter 4 genannten Nicht-Lösungsmittels eine Reihe von Nicht-Lösungsmitteln abnehmender Polarität verwendet, z. B. zunächst ein Alkohol (z. B. Methanol, Ethanol, n-/i-Propanol, n-/i-Butanol), dann ein Keton (z. B. Aceton, Methyläthylketon, Cyclohexanon), dann ein aliphatischer oder cycloaliphatischer Ether (z. B. Diethylether, t-Butylmethylether, Tetrahydrofuran) und schließlich ein flüchtiger Kohlenwasserstoff.

Das oben beschriebene Verfahren ist weiter dadurch gekennzeichnet, daß außer den oben beschriebenen Polymerelektrolyten auch deren Mischungen mit anderen Polymeren in den zur Beschichtung verwendeten Suspensionen eingesetzt werden können. Insbesondere werden folgende Polymere verwendet:

- Polymere, die unter den Arbeitsbedingungen einer elektrochemischen Zelle beständig sind, im gleichen Lösungsmittel wie der oben beschriebene Polymerelektrolyt löslich sind, und dazu geeignet sind, die mechanischen Eigenschaften der Deckschicht zu verbessern, insbesondere lösliche Polymere, wie zum Beispiel <sup>®</sup>Ultrason S (aromatisches Polyethersulfon mit Bisphenol A-Einheiten, BASF AG), <sup>®</sup>Ultrason E (aromatisches Polyethersulfon, BASF AG), <sup>®</sup>Radel (aromatisches Polyethersulfon mit Biphenylen-Einheiten, Amoco Performance Products) oder <sup>®</sup>Uitem (aromatisches Polyetherimid, General Electric Co.).
- Polymere, die aufgrund ihrer Hydrophobie geeignet sind, die Membranoberfläche zu hydrophobisieren, insbesondere Fluorpolymere und PTFE. Es ist insbesondere sinnvoll, nur die Membranseite, die in einer Brennstoffzelle der Kathodenseite (auch "Sauerstoffseite") zugewandt ist, mit einer hydrophobisierten Deckschicht zu versehen, während auf der anderen Seite eine nicht hydrophobisierte Deckschicht aufgebracht wird.

In Mischungen mit nicht-protonenleitfähigen Polymeren wird das nicht-protonenleitfähige Polymer insbesondere in Konzentrationen unter 60 Gew.-% eingesetzt.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Deckschicht auf eine Membran aufgebracht. Wahlweise kann die Deckschicht auch auf eine Membran, die ein sulfoniertes Fluorpolymer



DE 196 16 160 A1

enthält oder aus Mischungen davon mit anderen Polymeren aufgebracht werden. Erfindungsgemäß verwendbare sulfonierete Fluorpolymere enthalten beispielsweise Wiederholungseinheiten mit den Strukturen VI und VII. Derartige Polymere sind in Form von Membranen insbesondere von E. I. du Pont de Nemours & Co. unter dem Handelsnamen "Nafion" sowie von Dow Chemical Co. erhältlich.



10 Anstatt der oben benannten Polymerelektrolyte können auch ihre Derivate, bei denen ein Teil der Sulfonsäuregruppen derivatisiert ist, eingesetzt werden. Die Gebrauchs- und Verarbeitungseigenschaften, beispielsweise die mechanischen Eigenschaften und die Permeabilität der Membran, können durch Derivatisierung der Sulfonsäuregruppe systematisch verändert werden.

15 Als Derivate der oben benannten Polymerelektrolyte werden insbesondere Salze der Sulfonsäuren, Sulfonsäurechloride und Sulfonsäureamide verwendet. Salze der Sulfonsäure lassen sich mit Metallsalzen, Ammoniumsalzen, Aminen und deren quaternären Salzen sowie mit Phosphoniumsalzen herstellen. Sulfonsäurechloride werden aus den Sulfonsäuren mit geeigneten Sulfonierungsreagenzien oder durch Chlorsulfonierung von nicht sulfonierten Polymeren hergestellt. Sulfonamide entstehen durch die Reaktion der Sulfonsäurechloride mit primären und sekundären Aminen. Die Umsetzung mit Diaminen und höheren Aminen bietet über die Sulfonamidbildung eine Möglichkeit zur Vernetzung der Polymere. Diese Möglichkeit besteht auch durch Einwirkung energiereicher Strahlung auf die Polymere.

20 Als Lösungsmittel für das Polymer in den Schritten 1 bis 3 werden insbesondere N-Methylpyrrolidon (NMP), Dimethylsulfoxyd (DMSO),  $\gamma$ -Butyrolacton ( $\gamma$ -BLO) und Dimethylacetamid (DMAC) eingesetzt. Für Schritt 1 und 3 werden insbesondere Polymerlösungen mit Konzentrationen von 15 bis 40%, insbesondere 20% bis 35% des Polymers im Lösungsmittel verwendet.

25 Das Quellen oder Besprühen der Membran in 1 und 3 erfolgt insbesondere mit Hilfe von Mischungen aus Wasser und NMP, DMSO,  $\gamma$ -BLO oder DMAC, wobei Wasser in einer Konzentration von 5% bis 50%, insbesondere 10 bis 45% vorliegt. Die in Schritt 4 genannte Flüssigkeit sollte mit dem in Schritt 1 und 3 verwendeten Lösungs- und Quellungsmittel mischbar sein. Insbesondere ist für Schritt 4 Wasser, das in Konzentrationen von 2% bis 30% ein polar-aprotisches Lösungsmittel für das Polymer (z. B. NMP, DMSO,  $\gamma$ -BLO, DMAC) enthält, geeignet. Ferner sind niedere aliphatische Alkohole (z. B. Methanol, Ethanol, n/i-Propanol, n/i-t-Butanol) und Ketone (z. B. Aceton, Methylcyclohexanon, Butanon) geeignet.

30 Der Membrantrocknungsprozeß (Schritt 2 und Schritt 5) wird bevorzugt bei Temperaturen zwischen 20°C und 140°C, insbesondere bei Temperaturen zwischen 30 und 100°C, bevorzugt zwischen 40 und 80°C durchgeführt. Zur Beschleunigung des Trocknungsvorgangs kann auch bei vermindertem Druck gearbeitet werden.

35 Die so erhaltenen Membrane weisen insbesondere eine Dicke im Bereich von 10  $\mu$ m bis 250  $\mu$ m, vorzugsweise 20  $\mu$ m bis 200  $\mu$ m auf.

40 Als besonderer Vorteil des hier beschriebenen Verfahrens ist seine einfache Durchführbarkeit hervorzuheben. Im Gegensatz zu den bislang üblichen Ink-Verfahren (US-A-5.211.984) werden keine hohen Temperaturen und Drucke benötigt.

45 Als elektrisch leitfähiges Kohlenstoffmaterial wird vorzugsweise ein feinkörniges Pulver aus leitfähiger Aktivkohle, Ruß, Graphit oder graphitierter Aktivkohle verwendet, welches mit einem katalytisch aktiven Metall imprägniert ist. Als katalytisch aktive Metalle kommen insbesondere Elemente der Gruppen VIIIa (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) und Ib (Cu, Ag, Au) des periodischen Systems der Elemente oder Zinn oder Titan oder Mischungen oder Legierungen der hier benannten Elemente in Frage. Insbesondere werden folgende Legierungen und Gemische eingesetzt:

- Platin/Ruthenium
- Platin/Ruthenium/Zinn
- 50 - Iridiumoxid/Titan.

Die zuletzt genannte Mischung kann auch in reiner Form ohne Kohlenstoff eingesetzt werden. Die Flächenbeladung der Membran mit dem Metall liegt vorzugsweise im Bereich von 0,001 mg/cm<sup>2</sup> bis 10 mg/cm<sup>2</sup>.

55 Die poröse Oberflächenschicht der Folie besitzt eine Dicke zwischen 1  $\mu$ m und 100  $\mu$ m, insbesondere 30 und 50  $\mu$ m und weist Poren mit einem Durchmesser von 0,01  $\mu$ m bis 10  $\mu$ m auf.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die Oberfläche gewellt mit einer Wellenlänge von 0,1  $\mu$ m bis 1  $\mu$ m und einer Wellentiefe von 0,1  $\mu$ m bis 0,2  $\mu$ m.

Die Gesamtdicke der Membran beträgt 50 bis 1000  $\mu$ m, insbesondere 100 bis 700  $\mu$ m.

60 Die erfindungsgemäß metallisierte Membran stellt eine Membran-Elektroden-Einheit dar, die den Brenngasen, beispielsweise H<sub>2</sub> und O<sub>2</sub>, einer Membranbrennstoffzelle den Zutritt zu einer großen spezifischen Membranoberfläche gestattet. Daraus ergibt sich eine hohe Aktivität der Membran-Elektroden-Einheit, da die Oberfläche der Membran porös ist und das katalytisch wirksame Metall nicht nur unmittelbar auf der Membranoberfläche sondern auch in den Poren der Oberfläche angeordnet ist.

65 Die nach den oben beschriebenen Verfahren hergestellten Kationen austauscher Membrane eignen sich insbesondere für den Einsatz in elektrochemischen Zellen, beispielsweise in Elektrolysezellen und in Membran-Brennstoffzellen.

DE 196 16 160 A1

## Beispiele

## Beispiel 1

20 g des Sulfonierungsproduktes von Polymer II, das gemäß EP-A-0 575 801 hergestellt wurde (Ionenaustauscheräquivalent 1,4 mmol H<sup>+</sup>/g), werden in 100 ml NMP gelöst. Die Lösung wird auf einer Glasplatte zu einem Film homogener Dicke ausgerollt und im Umluftofen bei 80° C getrocknet. Der so erhaltene Film ist 100 µm dick. Auf diesen Film wird beidseitig eine Flüssigkeit folgender Zusammensetzung aufgetragen: 200 mg Polymer II gelöst in 800 mg N-Methylpyrrolidon, 300 mg XC-72 Kohlenstoffpulver von Prototech (Kohlenstoffpulver ist mit 19,8 Gew.-% Platin imprägniert). Der Film mit der so erhaltenen Deckschicht wird 12 h bei 80° C getrocknet, 24 h gewässert und erneut getrocknet. Die so hergestellte Membran wird als Protonenleiter-Membran mit katalytisch aktiver Deckschicht in Brennstoffzellen eingesetzt.

## Beispiel 2

20 g des Sulfonierungsproduktes von Polymer II, das gemäß EP-A-0 575 801 hergestellt wurde (Ionenaustauscheräquivalent 1,4 mmol H<sup>+</sup>/g), werden in 100 ml NMP gelöst. Die Lösung wird auf einer Glasplatte zu einem Film homogener Dicke ausgerollt und im Umluftofen bei 80° C getrocknet. Der so erhaltene Film ist 100 µm dick. Auf diesen Film wird beidseitig eine Flüssigkeit folgender Zusammensetzung aufgetragen: 200 mg Polymer II gelöst in 800 mg N-Methylpyrrolidon, 300 mg XC-72 Kohlenstoffpulver von Prototech (Kohlenstoffpulver ist mit 19,8 Gew.-% Platin imprägniert). Der Film mit der so erhaltenen Deckschicht wird für 5 min in eine Mischung aus 70% Wasser und 30% NMP getaucht und entwickelt dabei eine poröse Oberfläche. Die so hergestellte Membran wird als Protonenleiter-Membran mit katalytisch aktiver Deckschicht in Brennstoffzellen eingesetzt.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Kationenaustauschermembran, wobei man ein organisches Polymer mit Sulfonsäuregruppen sowie feinverteilte elektrisch leitfähige Partikel eines Katalysatormaterials in eine flüssige Phase einbringt und man mit der entstehenden Suspension eine Folie aus einem Kationenaustauschermaterial mindestens einseitig beschichtet, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Polymer mit Sulfonsäuregruppen in einem aprotischen polaren Lösemittel löslich ist und Einheiten der Formel (Ar<sup>1</sup>X) und (Ar<sup>2</sup>Y) enthält, die mindestens teilweise durch Sulfonsäuregruppen substituiert sind, wobei Ar<sup>1</sup> und Ar<sup>2</sup> gleiche oder verschiedene zweiwertige Arylenreste, X Sauerstoff oder Schwefel und Y einen Carbonyl-, Sulfoxid- oder Sulfonylrest bedeuten und man dieses Material in einem Lösungsmittel auflöst, man in der Lösung ein feinverteiltes elektrisch leitfähiges Katalysatormaterial suspendiert und man mit dieser Suspension eine Folie beschichtet, die einen polymeren Kationenaustauscher mit Sulfonsäuregruppen enthält und man die noch Lösungsmittel enthaltende Beschichtung mit einer Flüssigkeit behandelt, die mit dem Lösungsmittel mischbar ist, in der das gelöste Kationenaustauscher-Material jedoch nicht löslich ist, so daß sich in der gebildeten Deckschicht der Membran Poren bilden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer auch zweiwertige Reste der Formel Ar<sup>3</sup>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, Ar<sup>3</sup>-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, Ar<sup>3</sup>-C(Phenyl)<sub>2</sub>-, den Rest Ar<sup>3</sup>-Cyclohexyl oder den Rest -Ar-Fluoren enthält, wobei Ar<sup>3</sup> eine aromatische Einheit bedeutet.
3. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Ionenaustauscherkapazität der Folie 0,3 bis 2 mmol H<sup>+</sup>/g beträgt.
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ein sulfoniertes aromatisches Polyetherketon, Polysulfon, Polyarylsulfid oder Polybenzimidazol ist.
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das elektrisch leitfähige Katalysatormaterial eines oder mehrere Elemente der Gruppen VIIIa (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir) oder Ib (Cu, Ag, Au) des periodischen Systems der Elemente oder Zinn oder Titan oder Mischungen oder Legierungen dieser Elemente enthält.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das elektrisch leitfähige Katalysatormaterial ein Kohlenstoffmaterial ist, das mit einem Metall der Gruppen VIIIa oder Ib des periodischen Systems der Elemente oder Zinn oder Titan oder Mischungen oder Legierungen dieser Elemente imprägniert ist.
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Flächenbeladung der Membran mit dem katalytisch aktiven Katalysatormaterial 0,001 mg/cm<sup>2</sup> bis 10 mg/cm<sup>2</sup> beträgt.
8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Membran nach dem Beschichten durch Trocknen von noch anhaftenden Lösemittel befreit wird.
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie vor dem Beschichten mechanisch oder durch Anlösen und Wiederanfällen angeraut wird.
10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche der Membran durch Einwirkung energiereicher Strahlung oder geeigneter chemischer Substanzen vernetzt wird.



- Leerseite -